

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

7

(11)Publication number : 05-072808

(43)Date of publication of application : 26.03.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 03-258682

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 11.09.1991

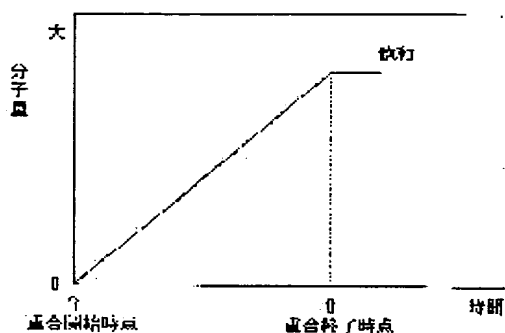
(72)Inventor : SAITO ATSUSHI
SHIBATA TOYOKO

(54) SUSPENSION POLYMERIZATION TONER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a nonspherical suspension polymerized toner having good cleaning property and to obtain the production method of the toner by removing a dispersant in the process of suspension polymn.

CONSTITUTION: The suspension polymerized toner is obtd. by effecting suspension polymn. of a monomer compsn. containing polymerizable monomers in a water-base medium containing a dispersant. During this process, the dispersant is removed during the suspension polymn. The dispersant used is an inorg. compd. which hardly dissolves in water, and preferably removed by dissolving this water-insoluble inorg. compd. by addition of acid in the process of suspension polymn. Since the mol.wt. of polymerizable particles increases to saturation with polymn. time as shown in figure, 'in the process of suspension polymn.' means the period where the polymn. degree is specified to 40-80. The polymn. initiating time means the time at which the suspension becomes at specified temp. to initiate polymn., and the completion time of polymn. is the point at which mol.wt. of the polymn. particles becomes saturated in the suspension.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3009268

[Date of registration]

03.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-72808

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 C 9/087		7144-2H	G 0 3 C 9/ 08	3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-258682	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日	平成3年(1991)9月11日	(72)発明者	斉藤 篤志 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式 会社内
		(72)発明者	芝田 豊子 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式 会社内
		(74)代理人	弁理士 大井 正彦

(54)【発明の名称】 懸濁重合トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 クリーニング性の良好な非球形の懸濁重合トナーおよびその製造方法を提供することにある。

【構成】 分散剤を含む水性媒体中で、重合性単量体を含む単量体組成物を懸濁重合して懸濁重合トナーを得る際に、懸濁重合の途中で前記分散剤を除去することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散剤を含む水性媒体中で、重合性単量体を含む単量体組成物を懸濁重合して得られる懸濁重合トナーであって、懸濁重合の途中で前記分散剤が除去されたことを特徴とする懸濁重合トナー。

【請求項2】 分散剤を含む水性媒体中で、重合性単量体を含む単量体組成物を懸濁重合してトナーを製造する方法であって、懸濁重合の途中で前記分散剤を除去することを特徴とする懸濁重合トナーの製造方法。

【請求項3】 請求項2の製造方法において、分散剤として難水溶性無機化合物を用い、懸濁重合の途中で酸を添加して前記難水溶性無機化合物を溶解させて当該分散剤を除去することを特徴とする懸濁重合トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、懸濁重合トナーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法の一例においては、感光体上に、帯電、露光により静電潜像が形成され、この静電潜像はトナーを含む現像剤によって現像されてトナー像が形成され、次いでこのトナー像が転写材に転写され、定着されて可視画像が形成される。一方、転写材に転写されずに感光体上に残留したトナーは、例えばブレード等のクリーニング部材によりクリーニングされる。このような電子写真法に用いられるトナーの製造方法としては、従来、バインダーとしての熱可塑性樹脂に、着色剤、その他必要に応じて用いられる添加剤を添加し、これらを熔融混練した後、粉碎、分級してトナーを製造するいわゆる粉碎法が知られている。

【0003】 この粉碎法では、樹脂の脆性破壊による微粉の発生を防止する等の理由から、例えば体積平均粒径が3～6μm程度の小粒径のトナーを製造することが實際上困難であり、通常は、体積平均粒径が約10μm程度となってしまう。しかし、このような粒径の大きいトナーでは、最近の高画質化の要求に応えることができず、細線再現性が劣る問題がある。

【0004】 かかる事情から、近年においては、懸濁重合法によりトナーを製造する方法が提案されている。

(1) 特開昭61-22354号公報および特開平2-148046号公報には、懸濁重合における分散剤としてリン酸3カルシウムを用いることが記載されている。

(2) 特開昭60-254159号公報には、懸濁重合における分散剤として水溶性タンパク質を用いることが記載されている。

* (3) 特開昭59-161号公報および特開平1-244471号公報には、懸濁重合における分散剤としてポリビニルアルコールを用いることが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来の方法では、得られる懸濁重合トナーの形状が真球度の高いものになってしまい、クリーニング工程において残留トナーを十分にクリーニングできない問題がある。

【0006】 本発明者らが鋭意研究を重ねたところ、懸濁重合の途中で分散剤を除去することにより、球形微粒子の会合が生じて、異形化された非球形のトナー粒子が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。そこで、本発明の第1の目的は、クリーニング性の良好な非球形の懸濁重合トナーを提供することにある。本発明の第2の目的は、クリーニング性の良好な非球形の懸濁重合トナーを確実に製造することができる懸濁重合トナーの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 以上の目的を達成するため、本発明の懸濁重合トナーは、分散剤を含む水性媒体中で、重合性単量体を含む単量体組成物を懸濁重合して得られる懸濁重合トナーであって、懸濁重合の途中で前記分散剤が除去されたことを特徴とする。そして、本発明の懸濁重合トナーの製造方法は、分散剤を含む水性媒体中で、重合性単量体を含む単量体組成物を懸濁重合してトナーを製造する方法であって、懸濁重合の途中で前記分散剤を除去することを特徴とする。また、分散剤として難水溶性無機化合物を用い、懸濁重合の途中で酸を添加して前記難水溶性無機化合物を溶解させて当該分散剤を除去することを特徴とする。

【0008】 以下、本発明を具体的に説明する。

〔懸濁重合トナー〕 本発明の懸濁重合トナーは、分散剤を含む水性媒体中で、重合性単量体を含む単量体組成物を懸濁重合して得られる懸濁重合トナーであって、懸濁重合の途中で前記分散剤が除去されたものである。懸濁重合においては、図1に示すように、重合時間の経過とともに重合粒子の分子量が飽和するまで増加していくので、本発明において「懸濁重合の途中」とは、下記数1で定義される重合度が40～80の範囲にある時期をいう。ただし、図1において、重合開始時点とは、懸濁液が重合を開始する所定温度に到達した時点を用い、重合終了時点とは、懸濁液中の重合粒子の分子量が飽和した時点を用い。

【0009】

【数1】

$$\text{重合度} = \frac{\text{ある時刻における重合粒子の分子量}}{\text{重合粒子の飽和分子量}} \times 100 [\%]$$

【0010】 懸濁重合の途中で分散剤が除去されることにより、以後の懸濁重合の過程においては微粒子同士の

会合が積極的に促進され、異形化された非球形の懸濁重合トナーが得られる。従って、この懸濁重合トナーによれば、クリーニング工程において感光体上の残留トナーを良好にクリーニングすることができる。

【0011】懸濁重合トナーの体積平均粒径は3~6 μ mであることが好ましい。かかる小粒径のトナーによれば、解像度が高く細線再現性の優れた画像を形成することができる。なお、懸濁重合トナーの体積平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置「HELOS」(SYMPATEC社製)により測定された値である。

【0012】分散剤としては、難水溶性無機化合物を好適に用いることができる。難水溶性無機化合物を用いた場合には、酸を添加することにより難水溶性無機化合物を除去することができる。難水溶性無機化合物としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の難水溶性塩類、正リン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩のうちの難水溶性のリン酸塩等が挙げられる。好ましいものは、第2リン酸塩(M_2HPO_4)、第3リン酸塩(M_3PO_4)、ピロリン酸正塩($M_4P_2O_7$)、ピロリン酸酸性塩($M_2H_2P_2O_7$)、トリポリリン酸塩

($M_5P_3O_{10}$)であって、前記Mがカルシウム、マグネシウム、バリウム、鉄、カドミウム、ストロンチウム等の金属塩である。また、例えば、第3リン酸ナトリウムと塩化カルシウムとの付加生成物 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ 等も用いることができる。特に好ましいものは、リン酸3カルシウム $[Ca_3(PO_4)_2]$ である。

【0013】重合性単量体としては、従来公知のものをを用いることができ、特にラジカル重合性のものが良好である。トナーとして要求される熱特性、静電気特性を満たすように、1種または2種以上のものを組合せて用いることができる。具体的には、ビニル芳香族系単量体、アクリル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、オレフィン系単量体等を好適に用いることができる。

【0014】ビニル芳香族系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0015】アクリル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタ

クリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0016】ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾ酸ビニル等が挙げられる。ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。オレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等のモノオレフィン系単量体、ブタジエン、イソプレン、クロロブレン等のジオレフィン系単量体等が挙げられる。

【0017】さらに、懸濁重合トナー粒子の特性を改良するために架橋性単量体を添加してもよい。架橋性単量体としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0018】トナー中には、必要に応じて着色剤、定着性向上剤、荷電制御剤等の添加剤が含有されるが、これらの添加剤を用いる場合には、懸濁重合の際に、重合性単量体と混合して単量体組成物を構成し、この単量体組成物を水性媒体中に添加して使用する。

【0019】着色剤としては、従来公知のものをを用いることができる。また、必要に応じて、着色剤の表面処理を行い、分散性を改良したものをを用いてもよい。トナーとして必要とされる色彩を付与できるものであれば、どのような着色剤でも使用することができるが、具体的には、無機または有機顔料が好ましく用いられ、特に有機顔料が好ましく用いられる。黒色の着色剤としては、例えば、市販されているカーボンブラック、重合性単量体等によりグラフト処理されたカーボンブラック、シランカップリング剤やアルミニウムカップリング剤等の表面処理剤により表面処理されたカーボンブラック等が挙げられる。

【0020】マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメント

5

レッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0021】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138等が挙げられる。

【0022】グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0023】定着性向上剤としては、従来公知のものをを用いることができる。特に、ポリオレフィン系のものが好ましいが、これに限定されるものではない。また、1種または2種以上を組合せて用いてもよい。ポリオレフィン系の定着性向上剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸変性処理されたポリエチレン、酸変性処理されたポリプロピレン、酸化処理されたポリエチレン、酸化処理されたポリプロピレン、例えばパラフィンワックス等のその他の炭素連鎖を有する化合物等が挙げられる。

【0024】荷電制御剤としては、例えば、金属錯体系染料、ニグロシン系染料、アンモニウム系化合物等が挙げられる。

【0025】以上のようにして得られた懸濁重合トナーに、さらに必要に応じて流動化剤等を外部から添加混合してもよい。かかる流動化剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機酸化物、無機窒化物、炭化物、有機微粒子等が挙げられる。これらは適宜併用してもよい。

【0026】〔懸濁重合トナーの製造方法〕本発明の懸*

単量体組成物

重合性単量体	スチレン	90部
	ブチルメタクリレート	10部
着色剤	カーボンブラック	5部
定着性向上剤	ポリプロピレン	5部

以上の単量体組成物をサンドグラインダーにより十分に

混和均一化し、重合開始剤として2, 2'-アゾビス

(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 1. 8部を添加し

水性媒体

(A) リン酸3ナトリウム12水和物	25.6部
(Na ₃ PO ₄ ・12H ₂ O)	
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.04部

6

*濁重合トナーの製造方法においては、分散剤を含む水性媒体中で、重合性単量体を含む単量体組成物を懸濁重合してトナーを製造する方法であって、懸濁重合の途中で前記分散剤を除去して、懸濁重合トナーを製造する。

【0027】製造例の一例においては、トナーのバインダー樹脂を構成することとなる重合性単量体と、着色剤等の添加剤とを加え、例えばサンドミル等により十分に攪拌し、分散して単量体組成物を調製する。この単量体組成物に、必要に応じて重合開始剤を添加した後、これを例えば難水溶性無機化合物からなる分散剤を含んだ水性媒体中に加え、高速攪拌機等により分散、懸濁して、所定の温度条件に保って重合反応を進行させる。重合粒子の重合度が40~80の範囲となる懸濁重合の途中において、懸濁液中に酸等を添加して難水溶性無機化合物を分解して除去し、さらに重合反応を継続させる。水性媒体中に微細な油滴となって懸濁した単量体組成物は、会合しながら重合固化し、着色剤等の添加剤を含んだ非球形の懸濁重合トナー粒子が得られる。

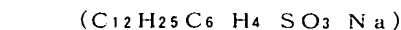
【0028】必要に応じて用いられる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等の油性アゾビス系重合開始剤、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、過酸化アセチル、過安息香酸tert-ブチル等の有機過酸化物が挙げられる。重合開始剤の使用量は、求める分子量に応じて使用量は調節可能であるが、重合性単量体に対して0.1~10重量%の範囲が好ましく、特に1.5~7重量%の範囲が好ましい。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。なお、以下において「部」は「重量部」を表す。

【実施例1】

【0030】

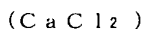


水 (H₂O)

53.4 部

(B) 塩化カルシウム

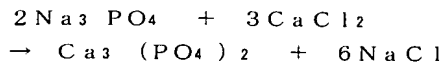
11.2 部



水 (H₂O)

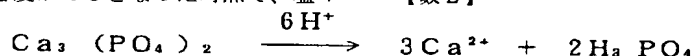
102.0 部

上記 (A), (B) を混合し、難水溶性無機化合物 [Ca₃(PO₄)₂] を含む水性媒体を調製した。この難水溶性無機化合物 [Ca₃(PO₄)₂] は、下記式で表される反応により生成するものである。



【0031】〔懸濁液の作製〕上記単量体組成物を上記水性媒体に投入し、ホモミキサー（特殊機化製）を用いて懸濁し、微粒懸濁液を作製した。

【0032】〔会合粒子の作製〕前記懸濁液を低い攪拌速度で攪拌しながら、窒素雰囲気中、70℃で重合を開始させた。重合粒子の重合度が40となった時点で、塩*



【0034】重合開始後5時間で、重合粒子の分子量が飽和したので、重合を終了させ、重合粒子を得た。

【0035】〔後処理〕塩酸水溶液 (pH=1) に、前記重合粒子を投入し、わずかに残っていた難水溶性無機化合物 [Ca₃(PO₄)₂] を完全に溶解除去し、その後、水洗、濾過、乾燥し、懸濁重合トナーを得た。

【0036】得られた懸濁重合トナーについて、下記の項目について評価した。

(1) 体積平均粒径D₅₀

上記懸濁重合トナーについて、レーザー回折式粒度分布測定装置「SALD-1100」（島津製作所製）を用いて、体積平均粒径D₅₀を測定した。

【0037】(2) 変動係数C_v (標準偏差/D₅₀)

上記 (1) で測定された体積平均粒径D₅₀を用いて、変動係数C_v (標準偏差/D₅₀) を求めた。この変動係数C_v が小さいほど粒径分布が狭いことを意味する。

【0038】(3) 異形化の度合いN

上記懸濁重合トナーについて、流動式比表面積自動測定装置「フローソープII2300型」（マイクロメリティックス社製）を用いて、窒素 (N₂) の吸着量を測定し、この値からBET比表面積を測定し、このBET比表面積に基づいて球形と仮定して計算される粒径Dを、前記 (1) の体積平均粒径D₅₀で除した値を求めて、これを異形化の度合いNとした。球形粒子であるときは、N=1となり、非球形粒子であるときはN>1となる。

【0039】〔実写評価〕上記懸濁重合トナーを用いて現像剤を調製し、レーザービームプリンター「DC8028」（コニカ（株）製）を用いて、初期評価として、1サイクル（帯電、露光、現像、転写、定着、クリーニング）の実写テストを行い、クリーニング後の感光体上に残留したトナーの有無によりクリーニング性を評価し

*酸 (HCl) を添加し、系内のpHを2として重合を継続させた。この重合継続中の系を、パーキンエルマー社製の装置（型式PHI560）を用いて、ESCA（表面分析）により分析したところ、難水溶性無機化合物 [Ca₃(PO₄)₂] は、塩酸 (HCl) の添加により、下記数2で示すように分解されて、ほとんど除去（溶解）されたことが確認できた。なお、下記数2の反応は、懸濁液のpHが5未満の条件で生ずるので、懸濁液のpHが5未満となるように塩酸 (HCl) を添加すればよい。

【0033】

【数2】

た。トナーの残留がない場合を○、トナーの残留がある場合を×とした。以上の結果を後記表1に示す。

【0040】〔実施例2〕実施例1において、塩酸 (HCl) を添加する時期を重合粒子の重合度が48となった時点としたほかは、実施例1と同様にして懸濁重合トナーを製造し、実施例1と同様にして評価した。結果は後記表1に示す。

【0041】〔実施例3〕実施例1において、塩酸 (HCl) を硫酸 (H₂SO₄) に変更し、この硫酸 (H₂SO₄) を添加する時期を重合粒子の重合度が61となった時点としたほかは、実施例1と同様にして懸濁重合トナーを製造し、実施例1と同様にして評価した。結果は後記表1に示す。

【0042】〔実施例4〕実施例1において、塩酸 (HCl) を添加する時期を重合粒子の重合度が72となった時点としたほかは、実施例1と同様にして懸濁重合トナーを製造し、実施例1と同様にして評価した。結果は後記表1に示す。

【0043】〔実施例5〕実施例1において、塩酸 (HCl) を硝酸 (HNO₃) に変更し、この硝酸 (HNO₃) を添加する時期を重合粒子の重合度が80となった時点としたほかは、実施例1と同様にして懸濁重合トナーを製造し、実施例1と同様にして評価した。結果は後記表1に示す。

【0044】〔比較例1〕実施例1において、塩酸 (HCl) を添加する時期を重合粒子の重合度が0である時点（重合開始時点）としたほかは、実施例1と同様にして懸濁重合トナーを製造し、実施例1と同様にして評価した。結果は後記表1に示す。

【0045】〔比較例2〕実施例1において、塩酸 (HCl) を添加する時期を重合粒子の重合度が35となっ

た時点としたほかは、実施例1と同様にして懸濁重合トナーを製造し、実施例1と同様にして評価した。結果は後記表1に示す。

【0046】〔比較例3〕実施例1において、塩酸(HCl)を添加する時期を重合粒子の重合度が82となった時点としたほかは、実施例1と同様にして懸濁重合トナーを製造し、実施例1と同様にして評価した。結果は後記表1に示す。

*

	酸添加 時の重 合度 [%]	添加 した 酸の 種類	D ₅₀ [μm]	C _v [-]	N [-]	クリー ニング 性
実施例1	40	塩酸	5.8	0.71	1.3	○
実施例2	48	塩酸	5.2	0.67	1.5	○
実施例3	61	硫酸	5.1	0.60	1.9	○
実施例4	72	塩酸	4.9	0.51	2.5	○
実施例5	80	硝酸	3.2	0.60	1.5	○
比較例1	0	塩酸	—	—	—	—
比較例2	35	塩酸	14.8	1.32	1.2	×
比較例3	82	塩酸	1.25	0.62	1.2	×
比較例4	100	塩酸	1.03	0.57	1.1	×

【0049】前記表1に示すように、本発明の実施例によれば、クリーニング性の良好な非球形の懸濁重合トナーが得られる。しかし、比較例1では、重合開始時に塩酸を添加しているため、懸濁液滴の会合が著しく過剰となり、懸濁状態が崩壊して相分離の状態となり、懸濁重合トナーを製造することができなかった。比較例2では、会合粒子が得られてもその会合力が弱いため、十分に非球形の懸濁重合トナーが得られなかった。比較例3および4では、塩酸の添加時期が遅すぎるために、会合が不十分であり、懸濁重合トナーの形状が球形に近いも

*【0047】〔比較例4〕実施例1において、塩酸(HCl)を添加する時期を重合粒子の重合度が100(重合終了時)となった時点としたほかは、実施例1と同様にして懸濁重合トナーを製造し、実施例1と同様にして評価した。結果は後記表1に示す。

【0048】

【表1】

のとなってしまった。

30 【0050】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、請求項1の発明によれば、クリーニング性の良好な非球形の懸濁重合トナーが得られる。また、請求項2の発明によれば、クリーニング性の良好な非球形の懸濁重合トナーを確実に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】懸濁重合における重合反応時間と重合粒子の分子量との関係を示すグラフである。

【図1】

